

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

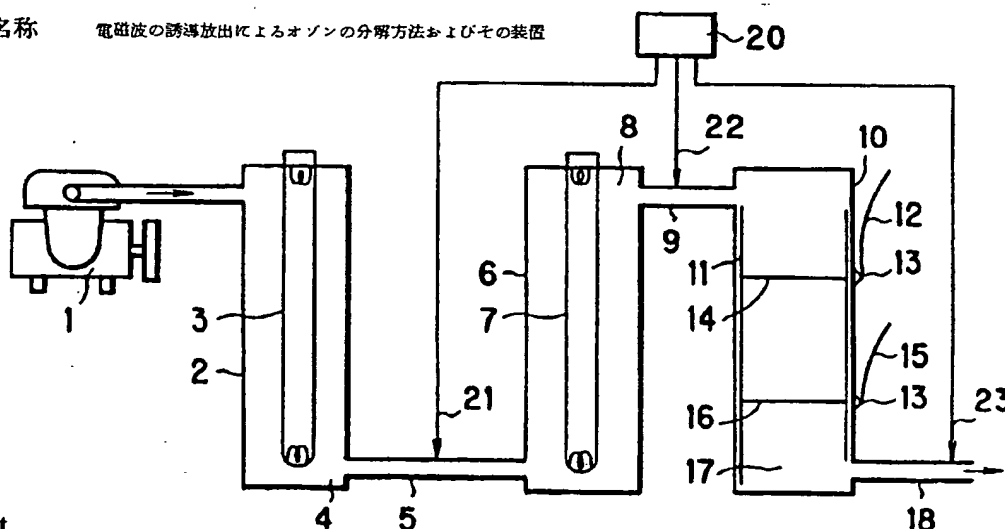


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C01B 13/02	AI	(11) 国際公開番号 WO 94/24043 (43) 国際公開日 1994年10月27日(27.10.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00580 (22) 国際出願日 1994年4月7日(07. 04. 94) (30) 優先権データ 特願平5/110929 1993年4月14日(14. 04. 93) JP 特願平5/132694 1993年5月10日(10. 05. 93) JP 特願平5/132695 1993年5月10日(10. 05. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 ヒューマンエコロジー (KABUSHIKI KAISHA HUMANECOLOGY)(JP/JP) 〒104 東京都中央区銀座3丁目12番12号 Tokyo, (JP) 和田哲郎(WADA, Tetsuro)(JP/JP) 〒244 神奈川県横浜市戸塚区上倉田町2040-16 Kanagawa, (JP) (71) 出願人; および (72) 発明者 持鹿 正(MOCHIZAI, Tadashi)(JP/JP) 〒238 神奈川県横浜須賀町大矢部4丁目39の3 Kanagawa, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 南館 誠(MINAMIDATE, Makoto)(JP/JP) 〒238-01 神奈川県三浦市初声町下宮田476 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 橋 哲男(TACHIBANA, Tetsuo) 〒160 東京都新宿区新宿5丁目2番2号 新宿Kビル4階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 AU, BR, CA, CN, KR, RU, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : METHOD AND APPARATUS FOR OZONE DECOMPOSITION BY STIMULATED EMISSION OF ELECTROMAGNETIC WAVE

(54) 発明の名称 電磁波の誘導放出によるオゾンの分解方法およびその装置

**(57) Abstract**

This invention relates to a method of ozone decomposition, which comprises the steps of irradiating ozone with ultraviolet rays having a wavelength of 240 nm to 360 nm to generate singlet oxygen, and irradiating it with visible light having a wavelength of 600 nm to 650 nm and near infrared rays having a wavelength of 1,200 nm to 1,300 nm, wherein ozone is converted to ground-state oxygen through singlet oxygen by stimulated emission of electromagnetic waves. The transition energy obtained from the processing of concentrated ozone is utilized, whereas residual ozone is decomposed so as to effect sterilization of air and water for preserving environment, or deodorization and purification of water or air.

(57) 要約

オゾンに波長240nm～360nmの紫外線を照射して一重項酸素を生成させた後、波長600nm～650nmの可視光線と波長1200nm～1300nmの近赤外線を照射して、オゾンが一重項酸素を経て電磁波の誘導を行わせながら、基底状態酸素に遷移させるオゾンの分解方法に関し、高濃度のオゾンを一重項酸素を経て、基底状態酸素に遷移させ、遷移エネルギーを利用するとともに残留オゾンを分解することによって、環境保全のための空気の殺菌、水の殺菌あるいは空気や水の脱臭・浄化等に関するものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストラリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェッコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明 細 書

電磁波の誘導放出によるオゾンの分解方法およびその装置

技術分野

本発明は高濃度のオゾンを一重項酸素を経て、基底状態酸素に遷移させ、遷移エネルギーを利用するとともに残留オゾンを分解することによって、環境保全のための空気の殺菌、水の殺菌あるいは空気や水の脱臭・浄化等に関するものである。

さらに本発明は、上水、中水、下水、井戸水、河川、湖沼、海洋、排水等の水に、溶存する酸素を増加させ、水の浄化、殺菌を行う水中への溶存酸素の生成方法に関する。

背景技術

従来 of 空気の殺菌には、波長 185 nm の紫外線を照射してオゾンが発生させる方法と、波長 254 nm の殺菌灯により紫外線を照射して殺菌を行う方法の何れか、或いはこれらを併用した方法が用いられてきた。

又、水の浄化を行う方法として、高濃度のオゾンを水中に曝気する方法と、オゾンと紫外線を用いた複合酸化法の 2 つの水処理方法が知られている。

そして残留するオゾンの分解方法としては、オゾンを活性炭に吸着させる活性炭吸着方法、熱によってオゾン分解する熱分解方法および触媒による分解方法が知られていた。

しかし、波長 185 nm の紫外線によってオゾンが発生させる方法は、オゾンが十分に分解されないうちに、残留オゾンとして大気中に放出するのを余儀なくされ、人体に大きな影響を及ぼすばかりでなく、取扱も

困難な問題点があった。殺菌灯による紫外線の照射が単独で行われる場合には、波長 254 nm の紫外線が主体であり、励起された一重項酸素はそのまま拡散して、殺菌が瞬間的に行われる効果を期待することはできない問題点があった。

そして、高濃度のオゾンを利用して、空気の殺菌、水の殺菌あるいは或る物質の表面活性化を行う際に照射される紫外線によって発生する残留オゾンの処理方法としては、前記した従来の活性炭吸着方法、熱分解方法および触媒による分解方法を用いるのは大容量のオゾンを分解するには不適切であり、未だ適切な処理方法がないためにオゾンの高度利用の大きな障壁となっていた。

又、前記の高濃度のオゾンを水中に曝気する方法と、オゾン気泡に紫外線を照射する複合酸化法の何れにおいても、オゾンの分解が不十分であり、残留オゾンとして水中に残留し、或いはオゾンが大気中に放出されてしまうので、生物に悪影響を及ぼす恐れが多かった。

そのため、水中の残留オゾン、大気中に放出されるオゾンの量を減じるとともに後処理と、安全対策が課題とされており、又これを解決する後処理の設備費は非常に高価なものとなり、オゾンの高度利用に対する大きな障壁となっているのが現状である。

本発明は前記した問題点を解決せんとするもので、その目的とするところは、オゾンが気相、液相の如何を問わず分解して基底状態酸素に還元すると共に殺菌を行うことによる空気や水の無菌化と、溶存酸素の高い無菌の水を供給することができるオゾンの分解方法を提供するものである。

発明の開示

本発明のオゾンの分解方法は前記した目的を達成せんとするものである

り、その手段は、オゾンに波長240nm～360nmの紫外線あるいは紫外線レーザー光を照射して一重項酸素を生成させた後、波長600nm～650nmの可視光線あるいは可視光レーザー光と波長1200nm～1300nmの近赤外線あるいは赤外線レーザー光を照射して、オゾンが一重項酸素を経て電磁波の誘導放出を行いながら、基底状態酸素に遷移させることを特徴とする。

そして空気の殺菌・脱臭・浄化方法は、波長200nm以下の紫外線、紫外線レーザー光の照射するか、あるいは放電式オゾナイザーによって発生させたオゾンを含む空気を、波長240～360nmの紫外線あるいは紫外線レーザー光を照射して一重項酸素を生成させ、この一重項酸素に波長600～650nmの可視光線若しくは可視光線レーザー光、波長1200～1300nmの近赤外線若しくは近赤外線レーザー光を各々単独、同時あるいは順次照射して、一重項酸素の電磁波の誘導放出による基底状態酸素へ遷移させるものである。

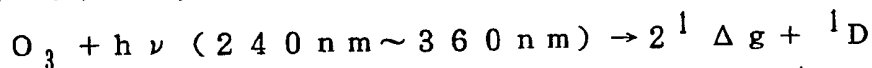
ダクトおよびケーシング内に送風若しくは吸引して得られる空気を集塵してイオン化する静電式電気集塵機空気等のイオン化手段と、波長200nm以下の紫外線、紫外線レーザー光の照射するか、あるいは放電式オゾナイザーによって前記イオン化された空気にオゾンが発生させるオゾン発生手段を用いてそのオゾンを分解してもよい。

さらに本発明は水中への溶存酸素の生成も可能とし、その手段は、水中にオゾン、オゾンと空気の混合気体の何れかを吹き込んで気泡を形成し、この気泡に紫外線240～360nmを照射してオゾンを一重項酸素に生成し、次に可視光線600～650nm、近赤外線1200～1300nm若しくはレーザー光を各々単独あるいは同時あるいは順次照射し励起された一重項酸素の電磁波の誘導放出による基底状態酸素への遷移を利用し、水中への溶存酸素を生成する。 また、オゾン、オゾン

と空気の混合気相の何れかに紫外線 240～360 nm を照射してオゾンを一重項酸素に生成した後に、可視光線 600～650 nm 若しくは近赤外線 1200～1300 nm を各々単独あるいは同時あるいは順次照射して生成されている一重項酸素の電磁波の誘導放出による基底状態酸素への遷移する 2 過程中の気相に、水をシャワーリングして気相を通過させるか、若しくは噴水によって気相と水の接触面積を増大させて前記気相を水中に溶存させるようにしてもよい。

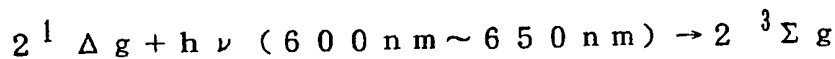
本発明の作用を空気の殺菌・脱臭・浄化装置を例にとり示すと、空調用のダクト内にシロッコファンによって吸入された空気がイオナイザーを通過することによって、微細な塵埃が静電集塵されると共に、イオン化によってオゾン化され易い状態とした後に、ダクト内に設けた波長 200 nm 以下の紫外線、もしくは紫外線レーザー光の照射、或いは放電式のオゾナイザーを通過させることにより、吸入空気にオゾンが発生させる。

この吸入された空気中に発生したオゾンに対し、波長 240～360 nm の紫外線、もしくは紫外線レーザー光を照射することによって、前記のオゾンを次式のように



とし、即ち 1 重項酸素分子 $2^1\Delta g$ と 1 重項酸素原子 ${}^1\text{D}$ とを生成させる。

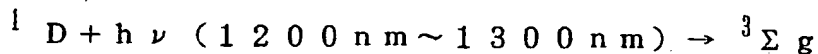
そして、紫外線の吸収によって励起された 1 重項酸素分子は、次に波長 600 nm～650 nm の可視光線が照射された場合には、



となり、即ち光子の誘導放出と共に基底酸素状態分子 $2^3\Sigma g$ へと遷移する。

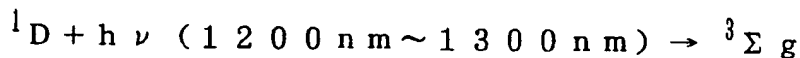
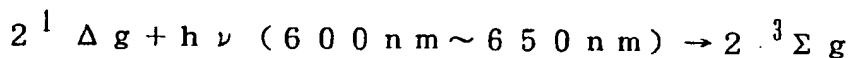
又、前記の可視光線の照射に代えて、一重項酸素原子 ${}^1\text{D}$ に波長 12

00 nm ~ 1300 nm の近赤外線を照射した場合には、



となり、即ち基底酸素状態原子 $^3\Sigma g$ に遷移し、分解するものである。

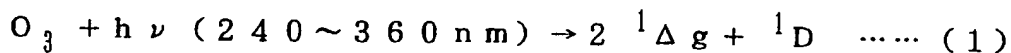
前記の可視光線と近赤外線の照射が順次に、或いは同時に行われた場合にも、これらによって



となり、何れの状態でも $2\ ^3\Sigma g$ の基底状態酸素の分子、もしくは $^3\Sigma g$ の基底状態酸素の原子に遷移する。

このような分解された基底状態酸素への遷移に際し、一重項酸素は 2.5 Kcal/mol の高い分解エネルギーの励起状態にあるため、強力な殺菌作用を呈し、吸入空気に対しての殺菌、脱臭、浄化が行われるものである。

本発明の水の浄化および殺菌についての応用を例示すれば、先ずオゾン、或いはオゾンと空気の混合気体を水中に吹き込んで、浄化、殺菌しようとする原水中にオゾン、或いはオゾンと空気の混合気体の気泡を形成し、この気泡に波長 $240 \sim 360 \text{ nm}$ の紫外線を照射すると、



O_3 : オゾン

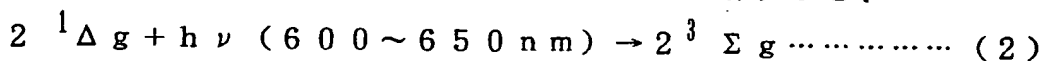
$h\nu$: 紫外線 $240 \sim 360 \text{ nm}$

$2\ ^1\Delta g$: 一重項酸素分子

1D : 一重項酸素原子

となり、気泡中のオゾンを一重項酸素に生成する。

この紫外線の照射によって励起状態の一重項酸素分子が生成されている気泡に波長 $600 \sim 650 \text{ nm}$ の可視光線を照射すると、

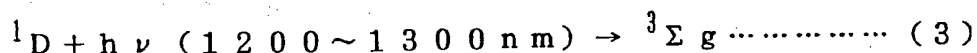


$h\nu$: 可視光線 600 ~ 650 nm

$2^3\Sigma g$: 基底状態酸素分子

となる。

又、前記の紫外線の照射によって励起状態の一重項酸素分子が生成されている気泡に波長 1200 ~ 1300 nm の近赤外線を照射すると、



$h\nu$: 近赤外線 1200 ~ 1300 nm

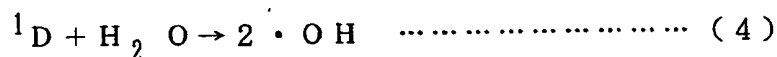
$^3\Sigma g$: 基底状態酸素原子

となる。

これらの可視光線、近赤外線の何れか1つを、或いはこれらを短い波長から順次に、又は同時に照射して、一重項酸素に電磁波の誘導放出を伴いながら分解させて、安定した基底状態酸素に遷移させる。

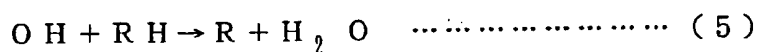
前記の一重項酸素は安定した基底状態酸素よりも 22.5 Kcal / mol の高エネルギーの励起状態にあるため、細菌中の水素原子の脱水作用、即ち酸化作用を呈し、水中に含まれている汚染物質を強力に殺菌、分解して浄化すると共に、気泡中の基底状態酸素は水に溶解して、水中の溶存酸素となるものである。

又、一重項酸素は水中において水と反応してヒドロキシラジカルとなり、



$\cdot OH$: ヒドロキシラジカル

水中の有機物の水素を奪って



RH : 有機物もしくは細菌

となることにより、水の殺菌を強力に行う。

この一重項酸素の生成過程、基底状態酸素への遷移過程中的気相中に

シャワーリング、或いは噴水等の気相と水の接触面積を増大させる手段によって、この気相を水中に溶解させ、前記の一重項酸素の持つ 22.5 Kcal/mol の高エネルギーの励起状態によって、細菌中の水素原子の脱水作用、即ち酸化作用でさらに強力な殺菌を行わせる。

更に一重項酸素は(4)式に示すように、水と反応してヒドロキシラジカルとなり、(5)式のように水中の有機物の水素を奪って殺菌作用を呈し、且つ気相は前記の水中への溶解により、基底状態酸素を水中に溶存させるものである。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例の装置の断面図であるものである。

第2図は本発明の第2実施例の装置の断面図である。

第3図は本発明の第3実施例の斜面図である。

第4図は同上の断面図である。

第5図は本発明の第4実施例の縦断面図である。

第6図は同上の横断面図である。

第7図は本発明の第5実施例の縦断面図である。

第8図は同上の横断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第1の実施例をオゾンと空気の混合気体を分解するオゾン分解方法とその装置について、以下に説明する。

この方法および装置(図1)においては、予めオゾンと空気の混合気体を人為的に生成しておいて、これに 254 nm の紫外線、 633 nm の可視光線、さらには 1270 nm の近赤外線が照射されている光帯を有する室内を通過させるものである。

この装置は、エア−プロア 1 から送り込まれた空気はオゾン発生筒 2 の上部内に送り込まれるが、このオゾン発生室 2 においては送り込まれた空気はオゾン発生ランプ 3 の光線を照射し、送り込まれた空気がオゾン発生室 2 の下部に到達した場合には、その一部がオゾン 4 となる。

このオゾン 4 は、下部連通管 5 を通って 1 重項酸素発生筒 6 に送り込まれ、紫外線照射管 7 により波長 253.7 nm の紫外線が照射されて、オゾン 4 は 1 重項酸素 8 を生成する。

この 1 重項酸素 8 は、さらに上部連通管 9 を通って誘導放出分解筒 10 に送り込まれるが、この誘導放出分解筒 10 は内面に鏡 11 が張られると共に波長 633 nm の可視光 He−Ne レーザ 12 を光ファイバで導いて、プリズム 13 を通して照射することによって生ずる光膜 14 が形成されている。

さらに、この誘導放出分解筒 10 の下部には、波長 1270 nm の近赤外線照射するレーザ光 15 からの近赤外線を光ファイバで導いて、プリズム 16 を通して鏡 11 に照射することによって生じる光膜 16 が形成されている。

従って、前記の誘導放出分解筒 10 に送り込まれた 1 重項酸素 8 は、最初の光膜 14 を通過する際に電磁波の誘導放出をを行って基底状態酸素に分解した後、その下側に設けられた光膜 16 を通過する際に励起酸素は完全に安定な基底状態の酸素 17 となって、下部吐出口 18 から放出される。

このオゾンの基底状態の酸素 17 への遷移を監視するために、各連通管 5, 9, 18 にオゾン濃度計 21, 22, 23 を挿入し、モニタ 20 でオゾン濃度の測定を行った。

この時の室温 18°C、各連通管 5, 9, 18 における通過量は 2 リットル/分、オゾン濃度計としてはオクトロニクス株式会社製の O Z M

— 21 — 2 ～ 200 型の気相用を用いた。

この時の各オゾン濃度計 21, 22, 23 における濃度の測定値は下表の通りである。

濃度計	21	22	23
測定値	160 p p M	18 p p M	0.02 >

さらに、水中に溶存しているオゾン、もしくは水中に微細気泡となって存在するオゾンを分解するオゾンの分解方法と、その装置（図2）を第2実施例として次に説明する。

予め溶存するオゾンの濃度が判っている溶存オゾン水 31 が下部入り口 33 から送り込まれる円筒形の筒 32 は、光ファイバー 35 によって導かれた波長 254 nm の紫外線を筒 32 の内側に張ってある鏡 34 に、プリズム 36 によって拡張して照射して光膜 37 を形成する。

筒 32 には、この光膜 37 の上側に、前記と同様にして波長 633 nm の可視光線の光膜 38 を形成し、さらに、この光膜 38 の上側に、近赤外線を放出するレーザ光の波長 1270 nm の近赤外線により、前記と同様にして光膜 39 を形成する。

従って、筒 32 の下部の入り口 33 から筒 32 内に送り込まれた溶存オゾン水 31 は光膜 37, 38, 39 を順次に通過して、筒 32 の上部からオーバーフローさせるものであるが、これらの光膜 37, 38, 39 を通過する際に、前実施例と同様な作用を受け、1重項状態の酸素を経て安定した基底状態の酸素となるものである。

この時の筒 32 の上部でオーバーフローする際の残留オゾンの量を測定するために、筒 32 の上部 40 に溶存オゾンセンサ 41 を設置し、この溶存オゾンセンサ 41 が捕らえた溶存オゾンの量をモニタ 42 で測定

した。

この時の通過水量は1リットル/分、水温は16°C、溶存オゾン計はバイオニクス機器株式会社製の隔膜ポーログラフ方式/モデルOC-100である。この測定結果を次表に示す。

通過前の溶存オゾン水のオゾン濃度	7 ppm
上部オーバーフロー水の溶存オゾン濃度	0.01>

前記第2実施例の発明は、前記各実施例の波長253.6nmの紫外線を照射する紫外線照射管7を、240nm~360nmの紫外線レーザーに、また、波長633nmの可視光He-Neレーザー12を可視光線レーザーに、さらに、波長1270nmのレーザー光15を近赤外線レーザーに替えるもので、これにより前記各実施例と同様な作用効果を生ずるものである。

なお、前記した2つの実施例にあっては、可視光線照射と近赤外線照射の2つを順次行うものについて説明したが、いずれか一方のみの照射を行っても溶存オゾンを分解することができる。もちろん、この場合、可視光線照射と近赤外線照射の2つを行った方が、分解効率は高いものである。

次に、本発明の第3の実施例を、図面について以下に説明する。

この方法および装置を示す図3、図4において、ダクト101内には空気吸入口102とは反対側の空気送出口103側にシロッコファン104が設置され、空気吸入口102から空気の吸入を行うようになっている。

この空気吸入口102側のダクト101内には、空気中の比較的大きい塵埃を吸着させる荒目のプレフィルター105が設置されており、こ

のプレフィルター１０５によって粒子の大きい塵埃を除去された吸入空気は、プレフィルター１０５の次に設置されたイオナイザー１０６を通過することによって、微細な粒子の塵埃はプラスに電荷される。

このイオナイザー１０６の次には、マイナスに荷電された集塵板１０７が設けられており、前記のプラスに荷電された微細な塵埃粒子は集塵板１０７に静電付着するもので、この集塵板１０７の通過により吸入空気はマイナスに荷電され、オゾン化され易い状態となっている。

この集塵板１０７の背後には波長１８５ｎｍの紫外線を放出する紫外線ランプ１０８、更に紫外線ランプ１０８の後方には波長２５４ｎｍの紫外線を放出する第２の紫外線ランプ１０９が設置されており、前記集塵板１０７を通過してオゾン化され易くなっている吸入空気の一部は、紫外線ランプ１０８からの紫外線の照射によってオゾンに生成される。

更に、この吸入空気に含まれているオゾンは、次の紫外線ランプ１０９によって照射される波長２５４ｎｍの紫外線によって一重項酸素に生成される。

前記紫外線ランプ１０９の後方にダクト１０１内には、波長６３３ｎｍの可視光線を放出する可視光線ランプ１１０、次いで波長１２７８ｎｍの近赤外線を放出する近赤外線ランプ１１１が設置されると共に、この可視光線ランプ１１０、近赤外線ランプ１１１が設置されている部分のダクト１０１内には、これらの光線を反射する鏡１１２、１１３が張られ、前記の光線を鏡１１２、１１３で反射することによって可視光線の光膜、近赤外線の光膜が形成される。

前記のオゾンを一重項酸素に生成された吸入空気は、この可視光線の光膜と近赤外線の光膜を順次に通過するものであるが、可視光線の光膜を通過する際の波長６３３ｎｍの可視光線の照射によって電磁波の誘導放出を伴って、一重項酸素分子は基底状態酸素分子に遷移する。

この可視光線の光膜を通過した吸入空気は、次に波長1278nmの近赤外線的光膜を通過するものであるが、この際に基底状態酸素分子に遷移されなかったオゾンは、この波長の近赤外線の照射によって一重項酸素原子は基底状態酸素原子に遷移する。

これらの基底状態酸素への遷移の際に、一重項酸素が発生するエネルギーは22.5Kcal/molにも達するので、このエネルギーによって吸入空気中に含まれている細菌類の殺菌が行われ、この殺菌と前記塵埃の除去とが相まって、吸入空気に対する殺菌、脱臭、浄化が行われる。

上記の実施例により、室内に浮遊する一般の細菌の殺菌試験を行ったが、その条件としては、次の通りである。

室内温度	: 22°C
部屋の床面積	: 60m ²
処理風量	: 4.2m ³ /min
紫外線	: 184nm, 40W
紫外線	: 254nm, 7.5W
ハロゲンランプ	: 可視光線600nm、近赤外線1300nm, 500W
試験方法	: RSCサンプラー法 (採取量40l)
培養条件	: 35°C, 48時間培養

経過時間 40l中の浮遊菌の数

0	45
1	21
2	15
3	8
4	2

5

1 >

前記実施例においては、可視光線の照射と近赤外線の照射が相次いで行われるようにしたが、その何れかのみでも差し支えなく、又シロッコファンもダクトに対して送風手段が別に設けられていれば、これを設置する必要はない。

次に本発明の第4の実施例を実施するための装置を図5、図6と共に説明する。この実施例においては、浄化筒201の下部に浄化しようとする原水を送り込む流入口202が設けられ、この流入口202から例えば温度19°C、30リットル/minの量の原水が浄化筒201内に送り込まれるもので、この送り込まれた原水は浄化筒201内を上方に向かって流動する。

又、この浄化筒201の下部にはオゾンを含む空気を送り込むオゾンの送気管203が設けられ、該送気管203の先端は浄化筒201内において、多数の小孔が穿設されている散気管204となっており、送気管203から送り込まれたオゾンを含む空気は、散気管204の小孔から原水中にオゾン気泡205となって拡散しながら、浄化筒201内を原水と一緒に浮上するもので、例えば送気管203から40リットル/minのオゾンを含む空気が送り込まれる。

浄化筒201の内部には、この散気管204の上方に波長254nmの紫外線を放出する3本の出力15W、計45Wの紫外線ランプ206が設置されており、この紫外線ランプ206からの紫外線が前記のオゾン気泡205に照射されることによって、前記の(1)式に示したように、オゾン気泡205内のオゾンに一重項酸素分子、並びに一重項酸素原子を生成し、前記の気泡205はこの一重項酸素分子並びに一重項酸素原子を含んだ気泡207となる。

この一重項酸素原子は水中において水と反応し、(4)式のようにヒドロキシラジカルとなり、(5)式のように原水中の細菌の水素を奪って原水に対する殺菌作用を強力に行う。

前記紫外線ランプ206の上方には、波長600～650nmの可視光線を放出する出力500Wの高圧ナトリウムランプ208が設置され、この高圧ナトリウムランプ208から放出された可視光線は前記の一重項酸素分子並びに一重項酸素原子を含んで原水と一緒に浮上してくる気泡207を照射する。これによって、前記の(2)式のように電磁波の誘導放出を伴いながら一重項酸素分子を基底状態酸素分子へと遷移させる。

前記の高圧ナトリウムランプ208の上方には、波長1200nmの近赤外線を放出する出力500Wの赤外線ランプ209が設置され、前記の高圧ナトリウムランプ208の可視光線が照射された後に原水と一緒に浮上してくる気泡207に近赤外線を照射する。すると、前記(3)式のように気泡中に含まれる一重項酸素原子が、電磁波の誘導放出を伴いながら基底状態酸素原子に遷移される。

これらの波長600nmの可視光線、波長1200nmの近赤外線の照射によって、生成されている一重項酸素を前記のように安定した基底状態酸素に遷移するので、気泡中に含まれていたオゾンが残留オゾンとして残存せず、溶存酸素として原水中に溶解込み、原水中の溶存酸素の量が高められる。

又、一重項酸素は基底状態酸素よりも22.5Kcal/molの高いエネルギーの励起状態にあるため、細菌中の水素原子の脱水作用、即ち酸化作用を呈し、殺菌浄化が行われることになる。

このようにして、殺菌、浄化が行われると共に溶存酸素の量が高められた原水は、浄化筒201の上部に設けられた吐出口210からオーバ

ーフローして吐出されるものであるが、原水中に残存していたオゾンの気泡は、原水の上部に残存オゾンを含みながら空気の状態となり、排気管 211 から大気中に排気されるものである。

この実施例の浄化、殺菌装置において、大腸菌の数が $190 / \text{mg}$ 、一般生菌の数が $120 / \text{mg}$ 含まれている原水が送り込まれた場合、浄化、殺菌後の大腸菌、一般生菌の数は何れも 0 であり、送気管 203 から送入される気相オゾン濃度 200 ppm を含有する空気は、浄化筒 201 の上部の排気管 211 から大気中に排出される時には 0.002 ppm にまで下げることができた。

又、流入口 202 から流入される原水中に含有される溶存酸素量 7.2 ppm であったのが、吐出口 210 から吐出される場合には、溶存酸素量を 8.7 ppm にまで高めることができた。

次に本発明の第 5 の実施例を実施するための装置を図 7、図 8 と共に説明する。この実施例においては、内径 250 mm の浄化筒 221 の上部には、オゾンを含みながら空気の吹き込み口 222 が設けられて、例えば気相オゾン濃度 200 ppm を含有する空気 $40 \text{ リットル} / \text{min}$ が下方に向かって吹き込まれる。

又、原水を浄化筒 221 内に下方に向かってシャワー状に噴霧するシャワーヘッド 223 が浄化筒 221 の上部に設けられ、例えば大腸菌の数 $920 / \text{mg}$ 、一般細菌の数 $120 / \text{mg}$ を含有する原水がシャワーヘッド 223 から霧状に下方に向かって噴霧され、前記のオゾンを含みながら空気と混じり合いながら浄化筒 221 内を落下する。

このシャワーヘッド 223 の下方には波長 254 nm の紫外線を放出する出力 15 W の紫外線照射管 224 が 3 本、計 45 W 設置されており、前記の浄化筒 221 内を落下する原水とオゾンを含みながら空気はこの紫外線が照射され、(1) 式のように原水と混じり合って落下する空气中

に含まれるオゾンは一重項酸素に励起され、活性化された状態となる。

この励起されて活性化されている一重項酸素は安定した基底状態酸素よりも 22.5 Kcal/mol の高エネルギーの励起状態にあり、且つこの一重項酸素原子は水中において水と反応し、(4) 式のようにヒドロキシラジカル含有水となって落下する際に、(5) 式のように原水中の水素を奪い、細菌中の水素原子の脱水作用、即ち酸化作用を呈して、原水に含まれる大腸菌、一般細菌に対する殺菌作用を強力に行う。

前記の紫外線照射管 224 の下方には、前実施例と同様に波長 600 nm を放出する高圧ナトリウムランプ 225、更にその下方に波長 1300 nm の近赤外線を放出する赤外線ランプ 226 が設置されており、前述のようにして殺菌が行われて噴霧状態で落下する原水に対して可視光線、近赤外線の順で照射が行われる。

この照射によって一部の一重項酸素は安定した基底状態酸素に遷移して、前記の高エネルギーを放出し、原水中の大腸菌、一般生菌の殺菌を行うと共に、水中に溶け込んで水中の溶存酸素となり、溶存酸素の量の多い水となる。

このようにして溶存酸素が多く、殺菌が行われて浄化された水は、浄化筒 221 の底部 227 に溜まるが、この底部 227 に設けられた連通管 228 を通って貯溜部 229 に貯溜されて、吐出口 230 からオーバーフローして流れ出し、これを処理された無菌水として利用し、水中に溶けきれなかった活性酸素を含む空気は、浄化筒 221 の下部側面に設けられた排気管 231 から大気中に排出される。

この実施例においては、吐出口 230 から取り出される処理の完了した水中に含まれる大腸菌、一般生菌の数は何れも 0 にまで殺菌され、排気管 231 から排出される排気中に含まれる気相オゾン濃度は 0.08 ppm にまで減少されると共に、液相オゾン濃度も 0 であり、溶存酸素

が処理前は 6. 2 p p m であったのが、8. 4 p p m にまで高められた。

産業上の利用可能性

本発明の分解方法においては、従来の熱分解方法、触媒による分解方法および活性炭吸着方法等とは異なり、分解過程において一重項酸素を経て基底状態酸素に分解するために、酸素が蘇り、空気が無菌化されると同時に分解エネルギーによって殺菌され、従って、空調のダクト、もしくは空気清浄器として組み込むことにより、現在問題となっている病院内感染はもとより、ビル内の空気は無菌化が達成される。

また、溶存オゾン水も同様に分解し、溶存オゾンによる弊害がなくなり、養殖魚介はもとより、病院の手洗い水、食品加工水、飲料水、井戸水等を安全な水に変えて供給することが可能になる等の効果を有するものである。

従って本発明に係る殺菌・脱臭・浄化装置は、汚染空気の処理の過程において空気の通過に対する抵抗がなく、大容量の空気を瞬時に殺菌、脱臭することが可能であり、又オゾンの分解過程において生成された一重項酸素、即ち活性酸素を基底状態酸素に遷移させるため、酸素を蘇らせながら浄化することができる。

このようにオゾンを基底状態酸素に遷移させてダクト内から送出するものであるから、従来の紫外線の照射による空気のオゾン化、及び紫外線の殺菌灯による殺菌、或いは両者を併用する場合のように、オゾンが分解されないうちに残留オゾンとして大気中に放出され、人体に悪影響を与えたり、取扱が困難である等の問題を生じない。

又、紫外線殺菌灯の単独使用の場合には波長 254 nm の紫外線が主体であり、励起された一重項酸素はそのまま拡散して行き、瞬発的な殺菌効果を期待できなかったが、本発明においては一重項酸素の基底状態

酸素への遷移エネルギーによって殺菌等を行うので、瞬発的な殺菌効果を期待できるものである。

そのために、この空気の殺菌・脱臭・浄化装置を送風手段として用いれば、現在問題となっている院内感染（MRSA）の予防はもとより、ビル内、交通機関の居住空間の空気の無菌、脱臭化が達成され、その他食品加工、厨房、医療機関等の無菌空間が要求される場所に適用し、その効果を発揮するものである。

本発明は又、汚染されている原水中の大腸菌、一般生菌の殺菌を行って浄化すると共に、水中に溶解込んでいる溶存酸素を多くすることができるので、魚介類の養殖用の水浄化装置に用いて最適なものとなる。

又、第5実施例に示した方法を用いることによって、ヒドロキシラジカルの生成による汚染物質の分解、特にトリハロメタン、トリクロールエチレン等の有機塩素化合物の分解も可能となり、院内感染（MRSA）の予防、上水池で発生するアオコ、カビの発生が予防される。

さらには、下水の無菌化、或いは下水を中水に浄化し、更に中水を上水に浄化することも可能となり、水資源確保のための節水に寄与することができる等の効果を有するものである。

請求の範囲

1. オゾンに波長 240 nm～360 nm の紫外線を照射して一重項酸素を生成させた後、波長 600 nm～650 nm の可視光線と波長 1200 nm～1300 nm の近赤外線を照射して、オゾンが一重項酸素を経て電磁波の誘導を行いながら、基底状態酸素に遷移させることを特徴とするオゾンの分解方法。
2. オゾンに波長 240 nm～360 nm の紫外線レーザを照射して一重項酸素を生成させた後、波長 600 nm～650 nm の可視光レーザ光および波長 1200 nm～1300 nm の赤外線レーザ光を照射し、オゾンが一重項酸素を経て電磁波の誘導放出を促進させながら、基底状態酸素に遷移させることを特徴とするオゾンの分解方法。
3. 前記オゾンが波長 200 nm 以下の紫外線、紫外線レーザー光の照射あるいは放電式オゾナイザーによって発生させた、空気に含まれているオゾンである請求項 1、請求項 2 記載のオゾンの分解方法。
4. 前記オゾンがダクトおよびケーシング内に送風若しくは吸引して得られる空気を集塵してイオン化する静電式電気集塵機空気等のイオン化手段と、波長 200 nm 以下の紫外線、紫外線レーザー光の照射するか、あるいは放電式オゾナイザーによって前記イオン化された空気にオゾンが発生させた、空気に含まれているオゾンである請求項 1、請求項 2 記載のオゾンの分解方法。
5. 前記オゾンが、水中にオゾンあるいはオゾンと空気の混合気体の何れかを吹き込んでえられた気泡中に含まれたオゾンである請求項 1、請求項 2 記載のオゾンの分解方法。
6. 前記オゾンが一重項酸素の電磁波の誘導放出による基底状態酸

素へ遷移する際に生じる遷移エネルギーを利用して空気の殺菌・脱臭・浄化を併せて行うことを特徴とする請求項 3、請求項 4 記載のオゾンの分解方法。

7. 波長 200 nm 以下の紫外線、紫外線レーザー光の照射あるいは放電式オゾナイザーによって発生させたオゾンを含む空気を、波長 240～310 nm の紫外線あるいは紫外線レーザー光を照射して一重項酸素を生成させ、この一重項酸素に波長 600～650 nm の可視光線若しくは可視光線レーザー光、波長 1200～1300 nm の近赤外線若しくは近赤外線レーザー光を各々単独、同時あるいは順次照射して、一重項酸素の電磁波の誘導放出による基底状態酸素への遷移エネルギーを利用した空気の殺菌・脱臭・浄化装置。
8. ダクトおよびケーシング内に送風若しくは吸引して得られる空気を集塵してイオン化する静電式電気集塵機空気等のイオン化手段と、波長 200 nm 以下の紫外線、紫外線レーザー光の照射するか、あるいは放電式オゾナイザーによって前記イオン化された空気にオゾンが発生させるオゾン発生手段と、該オゾン発生手段によりオゾンが発生している空気に波長 240～360 nm の紫外線あるいは紫外線レーザー光の何れかを照射して一重項酸素が発生させる一重項酸素発生手段と、該一重項酸素発生手段により一重厚酸素が発生している空気に、波長 600～650 nm の可視光線若しくは可視光線レーザー光と、波長 1200～1300 nm の近赤外線若しくは近赤外線レーザー光を各々単独、同時あるいは順次照射して、一重項酸素の電磁波の誘導放出による基底状態酸素への遷移をさせる基底状態酸素移行手段とを具備したことを特徴とする空気の殺菌・脱臭・浄化装置。
9. 水中にオゾン、オゾンと空気の混合気体の何れかを吹き込んで

気泡を形成し、この気泡に紫外線 240～360 nm を照射してオゾンを一重項酸素に生成し、次に可視光線 600～650 nm、近赤外線 1200～1300 nm 若しくはレーザー光を各々単独あるいは同時あるいは順次照射し励起された一重項酸素の電磁波の誘導放出による基底状態酸素への遷移を利用した水中への溶存酸素生成方法。

10. オゾン、オゾンと空気の混合気相の何れかに紫外線 240～360 nm を照射してオゾンを一重項酸素に生成した後に、可視光線 600～650 nm 若しくは近赤外線 1200～1300 nm を各々単独あるいは同時あるいは順次照射して生成されている一重項酸素の電磁波の誘導放出による基底状態酸素への遷移する 2 過程中の気相に、水をシャワーリングして気相を通過させるか、若しくは噴水によって気相と水の接触面積を増大させて前記気相を水中に溶存させる水中への溶存酸素生成方法。

Fig.1

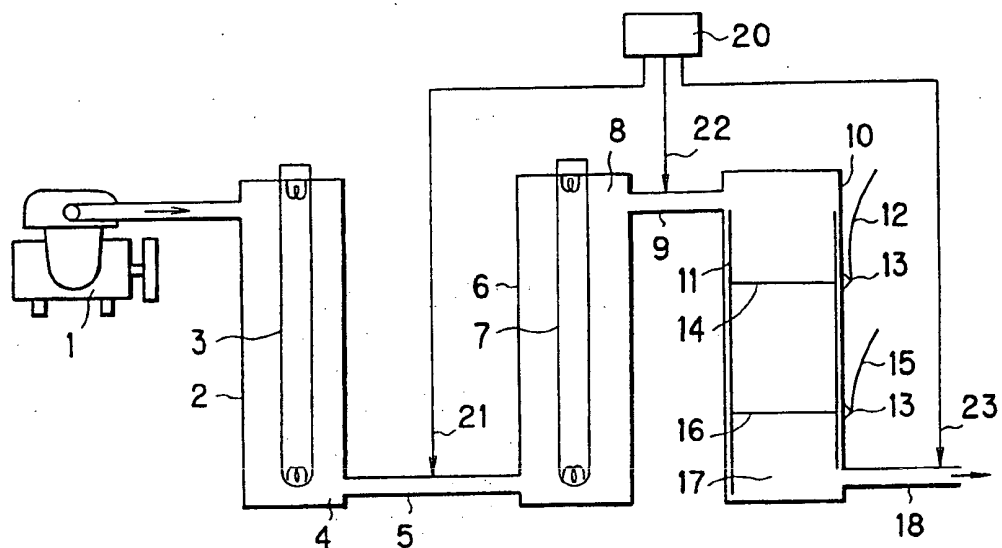


Fig.2

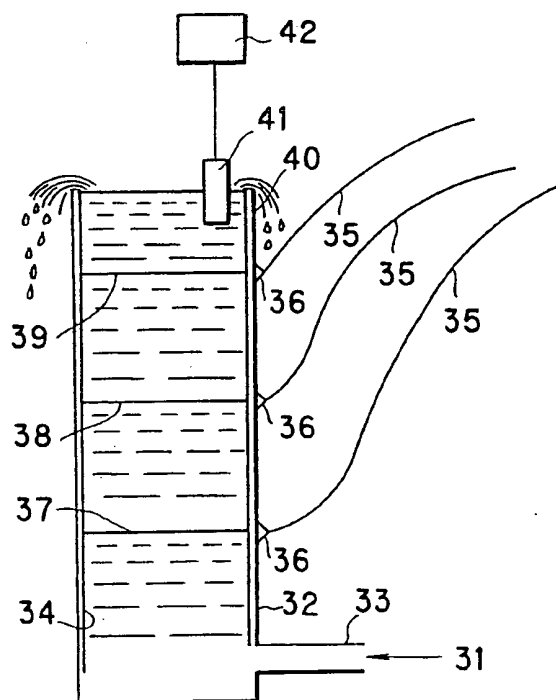


Fig.3

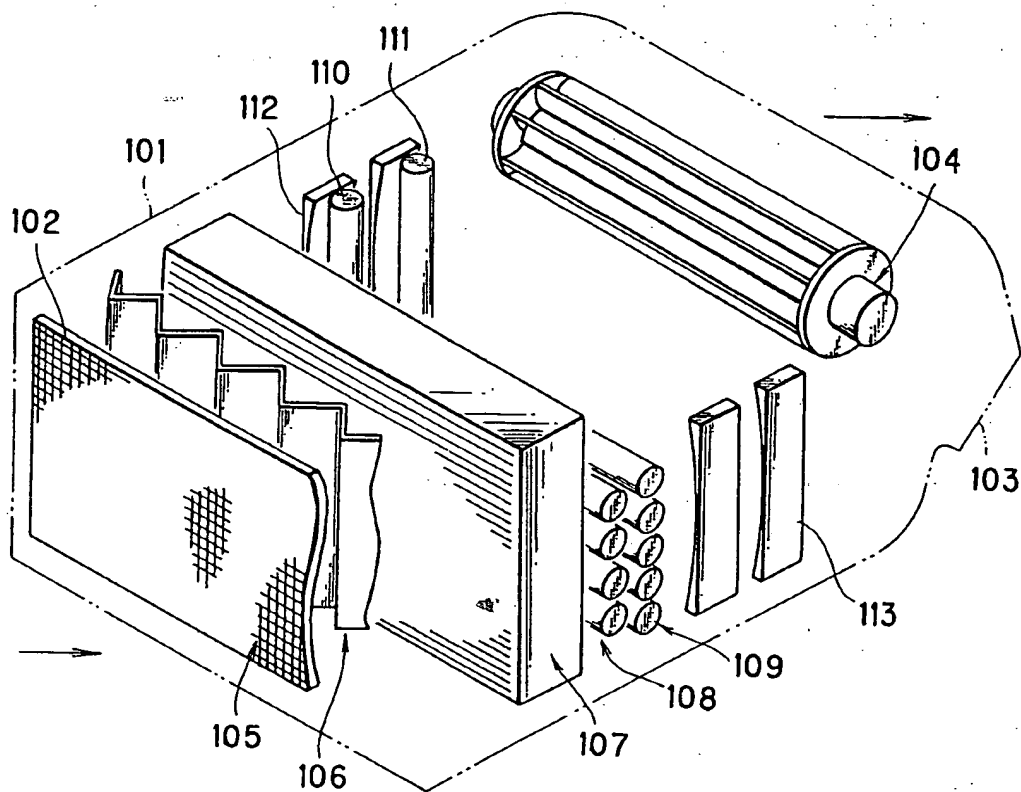


Fig.4

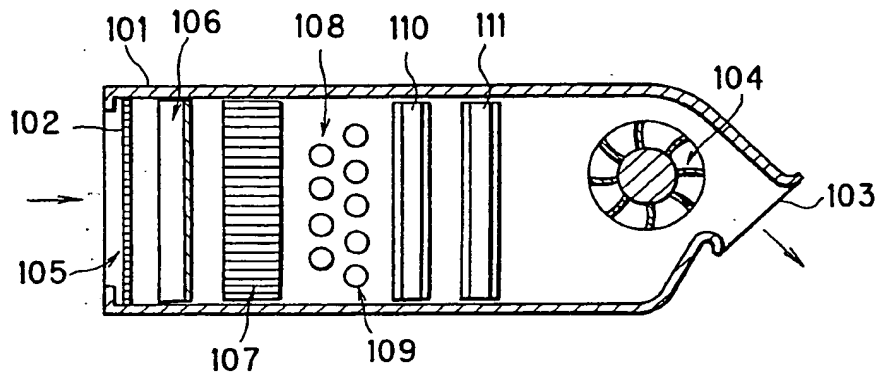


Fig.5

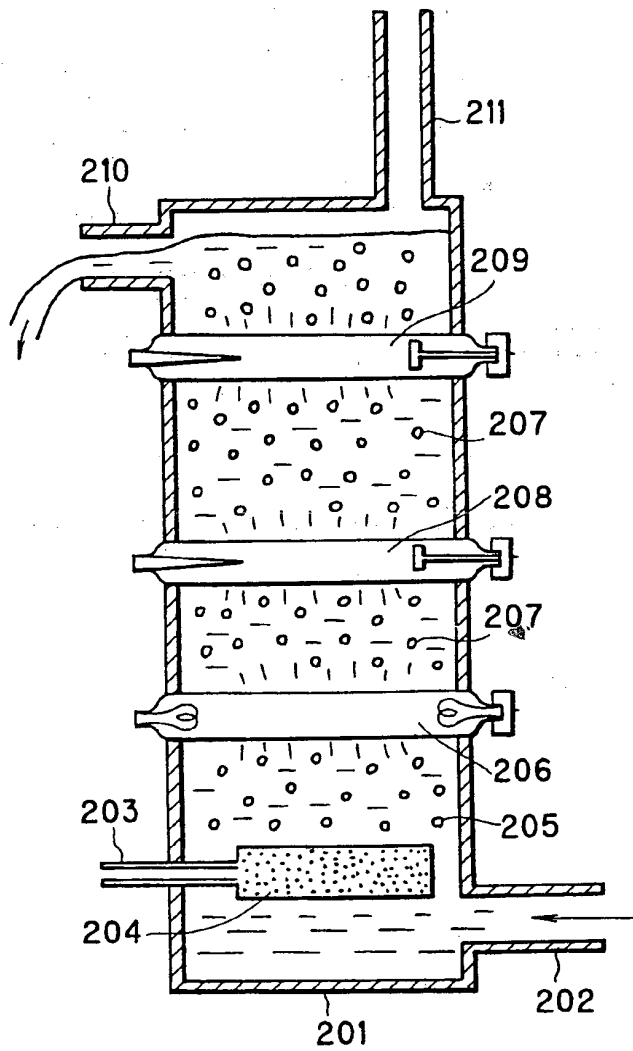


Fig.6

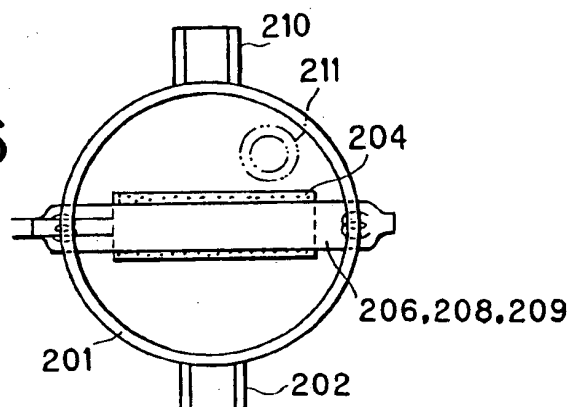


Fig.7

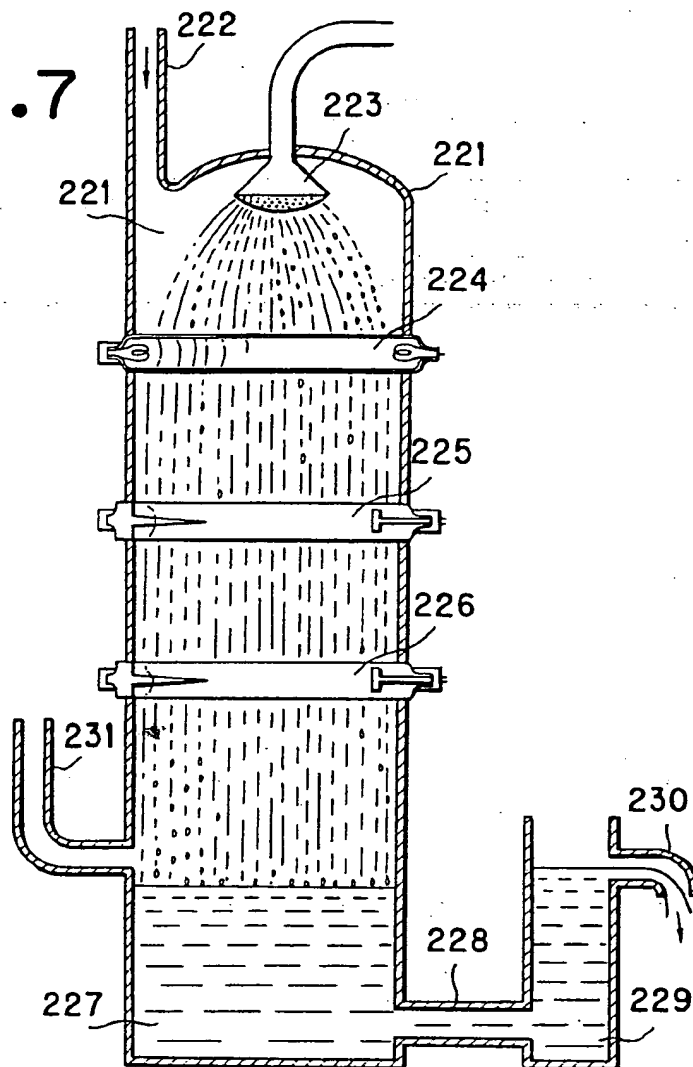
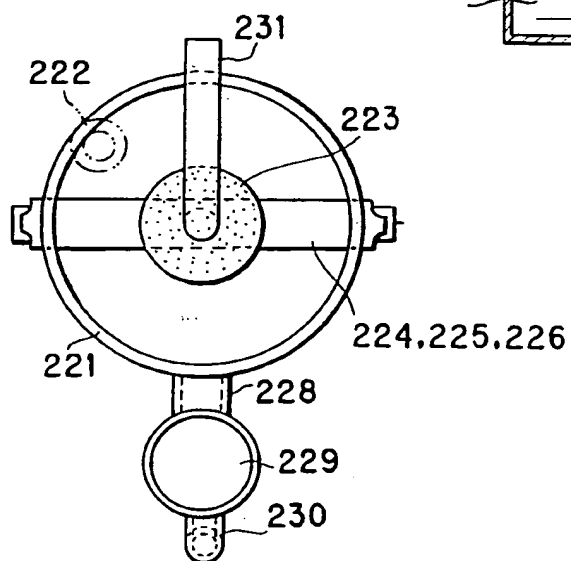


Fig.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C01B13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C01B13/02, B01D53/32, B01D53/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 4-256414 (Ricoh Co., Ltd.), April 9, 1992 (09. 04. 92), Claim 2, (Family: none)	1, 3
A	JP, A, 1-171663 (Tokai Kogyo K.K.), July 6, 1989 (06. 07. 89), Claims 1 to 3, (Family: none)	1, 4, 8
A	JP, A, 2-203992 (Satoe Yoshinaga), August 13, 1990 (13. 08. 90), Claim 1, (Family: none)	1, 5, 6, 9, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 13, 1994 (13. 05. 94)

Date of mailing of the international search report

May 31, 1994 (31. 05. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ C01B13/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁵ C01B13/02, B01D53/32, B01D53/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年
日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP. A. 4-256414 (リコー株式会社), 9. 4月. 1992 (09. 04. 92), 特許請求の範囲第2項. (ファミリーなし)	1. 3
A	JP. A. 1-171663 (東海興業株式会社), 6. 7月. 1989 (06. 07. 89), 特許請求の範囲第1項-第3項. (ファミリーなし)	1. 4. 8
A	JP. A. 2-203992 (吉永 聡枝),	1. 5. 6. 9. 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 94

国際調査報告の発送日

31.05.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏 ㊞

4 G 9 1 5 2

電話番号 3-3581-1101 内線 3417

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	<p>13. 8月. 1990 (13. 08. 90). 特許請求の範囲第1項. (ファミリーなし)</p>	